

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-074015

(43)Date of publication of application : 18.03.1997

(51)Int.Cl.

H01F 10/14

H01F 1/34

H01L 43/08

H01L 43/10

(21)Application number : 07-345502

(71)Applicant : OKADA MASUO  
TDK CORP

(22)Date of filing : 08.12.1995

(72)Inventor : OKADA MASUO  
IMURA MASAOKI  
MATSUOKA MASARU  
YODOGAWA MASATADA

(30)Priority

Priority number : 07188108 Priority date : 30.06.1995 Priority country : JP

**(54) MAGNETORESISTANCE EFFECT COMPOSITION AND MAGNETORESISTANCE EFFECT ELEMENT**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a magnetoresistance effect composition which can be manufactured easily and which shows a large Mr ratio at room temperature or about even if it is in a state of a film or bulk and also provide a magnetoresistance effect element using this composite.

SOLUTION: This a magnetoresistance effect composition which has such a composition as shown by a formula I  $(RE1-a-bRIaRIIb)XxMn1-cMcO3$  and a formula II  $(RE1-d-eNadRIIe)xMn1-cMcO3$ . (In the formulas I and II, RE is one or more rare earth elements including Y, RI is one or more elements out of Li, K, Rb, Cs, Ag, Hg, and Tl or one or more elements out of these plus Na, RII is one or more elements out of Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Cd, B, Al, Ga, In, and Bi, M is one or more elements out of Ni, Co, Cr, Ti, V, Fe, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ta, W, Si, Ge, Sn, As, and Sb.  $0 < a \leq 0.5$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $a+b < 1$ ,  $0 \leq c \leq 0.5$ ,  $0 < d \leq 0.5$ ,  $0 < e \leq 0.5$ ,  $d+e < 1$ ,  $0.5 \leq x \leq 2.0$ ).

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-74015

(43) 公開日 平成9年(1997)3月18日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 10/14			H 0 1 F 10/14	
1/34			H 0 1 L 43/08	M
H 0 1 L 43/08			43/10	
43/10			H 0 1 F 1/34	Z
審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 10 頁)				
(21) 出願番号	特願平7-345502		(71) 出願人	593226906
(22) 出願日	平成7年(1995)12月8日			岡田 益男
(31) 優先権主張番号	特願平7-188108			宮城県仙台市太白区八木山南3丁目9-6
(32) 優先日	平7(1995)6月30日		(71) 出願人	000003067
(33) 優先権主張国	日本 (J P)			ティーディーケー株式会社
				東京都中央区日本橋1丁目13番1号
			(72) 発明者	岡田 益男
				宮城県仙台市太白区八木山南3丁目9番6号
			(72) 発明者	伊村 正明
				宮城県仙台市若林区文化町14-1 若葉荘3号
			(74) 代理人	弁理士 石井 陽一
				最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気抵抗効果組成物および磁気抵抗効果素子

(57) 【要約】

【課題】 製造が容易で、膜状およびバルク状のいずれにおいても室温付近で大きなMR比を示す磁気抵抗効果組成物と、これを用いた磁気抵抗効果素子とを提供する。

【解決手段】 式I  $(R^e_{1-a-b} R^f_c R^{f'}_{1-c})_x M_{n1-c} M_c O_3$ 、

式II  $(R^e_{1-a-b} Na_c R^{f'}_{1-c})_x Mn_{n1-c} M_c O_3$

(上記式Iおよび式IIにおいて、 $R^e$  はYを含む希土類元素の1種以上、 $R^f$  はLi、K、Rb、Cs、Ag、HgおよびTlの1種以上であるか、これらの1種以上ならびにNa、 $R^{f'}$  はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Pb、Cd、B、Al、Ga、InおよびBiの1種以上、MはNi、Co、Cr、Ti、V、Fe、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Ta、W、Si、Ge、Sn、AsおよびSbの1種以上であり、 $0 < a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $a + b < 1$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 < d \leq 0.5$ 、 $0 < e \leq 0.5$ 、 $d + e < 1$ 、 $0.5 \leq x \leq 2.0$ である) で表わされる組成を有する磁気抵抗効果組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

式I  $(R^e_{1-a-b} R^f R^{11})_x Mn_{1-c} M_c O_z$ 、  
 (上記式Iにおいて、 $R^e$  はYを含む希土類元素の少なくとも1種、 $R^f$  はLi、K、Rb、Cs、Ag、HgおよびTlの少なくとも1種であるか、Li、K、Rb、Cs、Ag、HgおよびTlの少なくとも1種ならびにNaであり、 $R^{11}$  はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Pb、Cd、B、Al、Ga、InおよびBiの少なくとも1種であり、MはNi、Co、Cr、Ti、V、Fe、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Ta、W、Si、Ge、Sn、AsおよびSbの少なくとも1種であり、a、b、cおよびxはモル比率を表わし、  
 $0 < a \leq 0.5$ 、  
 $0 \leq b \leq 0.5$ 、  
 $a + b < 1$ 、  
 $0 \leq c \leq 0.5$ 、  
 $0.5 \leq x \leq 2.0$

である)で表わされる組成を有する磁気抵抗効果組成物。

【請求項2】  $R^f$  がKである請求項1の磁気抵抗効果組成物。

【請求項3】  $R^f$  がK、Li、Na、RbおよびCsの少なくとも1種であり、かつ $R^{11}$  がSrである請求項1の磁気抵抗効果組成物。

【請求項4】

式II  $(R^e_{1-d-e} Na_d R^{11})_x Mn_{1-c} M_c O_z$ 、  
 (上記式IIにおいて、 $R^e$  はYを含む希土類元素の少なくとも1種であり、 $R^{11}$  はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Pb、Cd、B、Al、Ga、InおよびBiの少なくとも1種であり、MはNi、Co、Cr、Ti、V、Fe、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Ta、W、Si、Ge、Sn、AsおよびSbの少なくとも1種であり、d、e、cおよびxはモル比率を表わし、  
 $0 < d \leq 0.5$ 、  
 $0 < e \leq 0.5$ 、  
 $d + e < 1$ 、  
 $0 \leq c \leq 0.5$ 、  
 $0.5 \leq x \leq 2.0$

である)で表わされる組成を有する磁気抵抗効果組成物。

【請求項5】  $R^e$  が少なくともLaを含む請求項1～4のいずれかの磁気抵抗効果組成物。

【請求項6】  $R^{11}$  がCa、Sr、Ba、PbおよびCdの少なくとも1種である請求項1～5のいずれかの磁気抵抗効果組成物。

【請求項7】 薄膜である請求項1～6のいずれかの磁気抵抗効果組成物。

【請求項8】 ペロブスカイト構造の結晶を含む請求項1～7のいずれかの磁気抵抗効果組成物。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかの磁気抵抗効果組成物を有する磁気抵抗効果素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、磁気抵抗効果を示す磁器組成物およびこの組成物を用いた磁気抵抗効果素子に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、すべての導電物質の電気抵抗は、磁界を印加することによって変化することが知られている。自発磁化をもつ強磁性体の場合は、磁化の状態に依存した抵抗変化を示す。これを異常磁気抵抗という。その中でも電流の方向が磁化の向きと平行な場合と垂直な場合とで抵抗値が異なるものを異方性磁気抵抗(Anisotropic Magneto-Resistance)という。一方、電流と磁界のなす角度とは無関係に比抵抗が磁界の印加とともに著しい減少を示す現象を巨大磁気抵抗(Giant Magneto-Resistance:以下、GMR)という。このような大きな比抵抗変化を示すものとして、強磁性/非磁性金属人工格子などが提案され、磁気抵抗効果型ヘッド等の磁気抵抗効果素子に用いられている。

【0003】しかし、強磁性/非磁性金属人工格子は、製造が煩雑で低コスト化が難しい。また、このものは薄膜としての利用に限られるため、用途の拡大が難しい。

【0004】このような人工格子型の磁気抵抗効果材に対し、ペロブスカイト型酸化物からなる磁気抵抗効果組成物が報告されている。ペロブスカイト型酸化物のGMRについては、印加磁界強度10 kOeの時、C軸配向した $La_{0.72}Ca_{0.28}MnO_3$ 薄膜が220 K付近で約50%の磁気抵抗率(以下、MR比)を示すことが報告されている[K.Chahara, T.Ohno, M.Kasai and Y.Kozono: Appl.Phys.Lett., 63(14)(1993)1990] (以下、文献A)。また、 $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$ 薄膜が室温で約60%のMR比を示すことが報告されている[R.von Helmlolt, J.Wecker, B.Holzappel, L.Schultz and K.Samwer: Phys.Rev.Lett., 71(14)(1993)2331] (以下、文献B)。さらに、印加磁界強度60 kOeのとき、 $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ 薄膜が77 K付近で127000%のMR比を示すことが報告されている[S.Jin, M.McCormack, T.H.Tiefel and R.Ramesh: J.Appl.Phys., 76(10)(1994)6929] (以下、文献C)。このようなペロブスカイト型酸化物は、反強磁性で絶縁体である $LaMnO_3$ のLaの一部をCaやBaなどの2価のアルカリ土類金属で置換したものであり、これにより強磁性へと変化することが知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】現在までのところ、比較的大きなMR比を示す磁器組成物はいずれも薄膜なので、大型で高額の製造設備を必要とする。しかも、これらも室温付近ではMR比が小さくなってしまふ。室温付

近で大きなMR比を示し、しかも、薄膜だけではなくバルクにおいても大きなMR比を示す組成が見出せれば、さらに用途が広がることが期待される。

【0006】本発明の目的は、製造が容易で、膜状およびバルク状のいずれにおいても室温付近で大きなMR比を示す磁気抵抗効果組成物と、これを用いた磁気抵抗効果素子とを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(9)のいずれかの構成により達成される。

(1)

式I  $(R^e_{1-a-b} R^f_{a+b} R^{II}_c)_x Mn_{1-c} M_c O_3$   
(上記式Iにおいて、 $R^e$  はYを含む希土類元素の少なくとも1種、 $R^f$  はLi、K、Rb、Cs、Ag、HgおよびTlの少なくとも1種であるか、Li、K、Rb、Cs、Ag、HgおよびTlの少なくとも1種ならびにNaであり、 $R^{II}$  はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Pb、Cd、B、Al、Ga、InおよびBiの少なくとも1種であり、MはNi、Co、Cr、Ti、V、Fe、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Ta、W、Si、Ge、Sn、AsおよびSbの少なくとも1種であり、a、b、cおよびxはモル比率を表わし、  
 $0 < a \leq 0.5$ 、  
 $0 \leq b \leq 0.5$ 、  
 $a + b < 1$ 、  
 $0 \leq c \leq 0.5$ 、  
 $0.5 \leq x \leq 2.0$

である)で表わされる組成を有する磁気抵抗効果組成物。

(2)  $R^f$  がKである上記(1)の磁気抵抗効果組成物。

(3)  $R^f$  がK、Li、Na、RbおよびCsの少なくとも1種であり、かつ $R^{II}$ がSrである上記(1)の磁気抵抗効果組成物。

(4)

式II  $(R^e_{1-a-d} Na_d R^{II}_c)_x Mn_{1-c} M_c O_3$   
(上記式IIにおいて、 $R^e$  はYを含む希土類元素の少なくとも1種であり、 $R^{II}$  はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Pb、Cd、B、Al、Ga、InおよびBiの少なくとも1種であり、MはNi、Co、Cr、Ti、V、Fe、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Ta、W、Si、Ge、Sn、AsおよびSbの少なくとも1種であり、d、e、cおよびxはモル比率を表わし、  
 $0 < d \leq 0.5$ 、  
 $0 < e \leq 0.5$ 、  
 $d + e < 1$ 、  
 $0 \leq c \leq 0.5$ 、  
 $0.5 \leq x \leq 2.0$

である)で表わされる組成を有する磁気抵抗効果組成物。

(5)  $R^e$  が少なくともLaを含む上記(1)～(4)のいずれかの磁気抵抗効果組成物。

(6)  $R^{II}$  がCa、Sr、Ba、PbおよびCdの少なくとも1種である上記(1)～(5)のいずれかの磁気抵抗効果組成物。

(7) 薄膜である上記(1)～(6)のいずれかの磁気抵抗効果組成物。

(8) ペロブスカイト構造の結晶を含む上記(1)～

(7)のいずれかの磁気抵抗効果組成物。

(9) 上記(1)～(8)のいずれかの磁気抵抗効果組成物を有する磁気抵抗効果素子。

【0008】

【作用および効果】従来、 $LaMnO_3$ 系ペロブスカイト化合物のLaサイトの一部をアルカリ土類金属元素で置換した化合物が、大きな磁気抵抗効果を示す磁器組成物として知られている。

【0009】本発明では、上記式Iとして示すように、La等の希土類元素の一部を、アルカリ金属元素等の $R^f$ で置換するか、さらに、アルカリ土類金属元素等の $R^{II}$ で置換する。これにより、膜状およびバルク状のいずれにおいても室温で大きなMR比が得られる。

【0010】また、上記式IIとして示すように、La等の希土類元素の一部をNaで置換することによっても、膜状およびバルク状のいずれにおいても大きなMR比が得られるが、この場合、最も大きなMR比が得られる温度が室温を大きく下回るため、さらに $R^{II}$ を添加することによりキュリー点を上昇させ、室温において大きなMR比が得られるようにする。

【0011】ところで、上記文献A記載の組成物では、220K、10kOeでは約50%の大きなMR比が得られているが、室温付近でのMR比は記載されていない。本発明者らの実験によれば、文献Aの組成(La-Mn-O系にCaだけを添加し、 $R^f$ は添加せず)をバルク体に適用した場合、室温でのMR比は著しく小さくなってしまふ。

【0012】また、上記文献B記載の組成物では、300Kで約60%のMR比を示しているが、これは薄膜のものであり、しかも磁界強度70kOeのときの値である。本発明者らの実験によれば、文献Bの組成(La-Mn-O系にBaだけを添加し、 $R^f$ は添加せず)をバルク体に適用した場合、室温でのMR比は小さくなってしまふ。なお、後述する本願の実施例と同じ磁界強度(15kOe)のときのMR比を文献BのFIG.3から読み取ると、約28%となるが、本発明を薄膜に適用した場合には、これを上回るMR比が得られる。

【0013】また、上記文献Cの組成物では、77Kで60kOe印加時に大きなMR比が得られているが、室温でのMR比は記載されていない。しかも、この組成物も文献Aのものと同様にLa-Mn-O系にCaだけを添加し、 $R^f$ は添加していないため、バルク体でのMR比

は10%以下と著しく小さくなってしまふ。なお、文献CのFIG.5には、 $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$  フィルムが、313Kにおいて磁界強度1.75T (17.5 kOe) でMR=51%を示すことが記載されているが、この51%という値は磁界印加時の抵抗 $R_H$ を基準に算出された $\Delta R/R_H$ であり、磁界を印加しないときの抵抗 $R_0$ を基準にして $\Delta R/R_0$ で計算すると34%にすぎない。

【0014】また、S.Sundar Manoharan, N.Y.Vasanthacharya, and M.S.Hegde: J. Appl. phys. 76(6) (1994) 3923

(以下、文献D)には、 $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$  薄膜において、300Kで70 kOeのとき40%のMR比が得られることが記載されている。しかし、文献Dにはバルク体についての記述はない。しかも、後述する本願の実施例と同じ磁界強度 (15 kOe) のときのMR比を文献DのFIG.4から読み取ると、約13%にすぎないことがわかる。

【0015】また、M.K.Gubkin, T.M.Perekalina, A.V.Bykov, and V.A.Chubarenko: Phys. Solid State 35(6) (1993) 728 (以下、文献E)には、 $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{MnO}_3$

単結晶において、300Kで20 kOeのとき約15%のMR比が得られることが記載されている (FIG.1参照)。この系の材料では、300KにおけるMR比が磁界強度に対しほぼ直線的に変化することから、後述する本願の実施例と同じ磁界強度 (15 kOe) でのMR比は約12%にすぎないと推定される。しかも、単結晶は製造が簡単とはいえないので、高コストとなってしまふ。本発明者らの実験によれば、通常のセラミックス製造プロセスによって得られた多結晶体では、 $\text{La}-\text{Mn}-\text{O}$  系にNaだけを添加して $\text{R}^{11}$ を添加しない場合 ( $\text{La}_{0.95}\text{Na}_{0.05}\text{MnO}_3$ ) には、300K、15 kOeでのMR比は8%にすぎない。

【0016】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0017】本発明の磁気抵抗効果組成物は、下記式Iで表わされる組成を有する。

【0018】

式I  $(\text{R}^{\text{I}}, \text{R}^{\text{II}}, \text{R}^{\text{III}})_x \text{Mn}_{1-x} \text{M}_2 \text{O}_3$

【0019】上記式Iにおいて、 $\text{R}^{\text{I}}$ はYを含む希土類元素の少なくとも1種、すなわち、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの少なくとも1種であり、好ましくはLa、PrおよびNdの少なくとも1種であり、さらに好ましくはLaである。なお、 $\text{R}^{\text{I}}$ が2種以上の元素を含む場合、少なくともLaを含むことが好ましい。

【0020】上記式Iにおいて、 $\text{R}^{\text{II}}$ はLi、K、Rb、Cs、Ag、HgおよびTlの少なくとも1種であるか、Li、K、Rb、Cs、Ag、HgおよびTlの

少なくとも1種ならびにNaである。Li、K、Rb、Cs、Ag、HgおよびTlのうちではK、Li、Na、RbおよびCsの少なくとも1種が好ましく、Kが最も好ましい。Li、Na、RbおよびCsの少なくとも1種を用いるとキュリー点が低くなるため、これらの元素を主として用いる場合には、キュリー点を上昇させるために $\text{R}^{\text{II}}$ を添加することが好ましく、 $\text{R}^{\text{II}}$ としてSrを添加することが特に好ましい。また、Naはキュリー点を大きく下げするため、 $\text{R}^{\text{II}}$ を添加しない場合にはR<sup>I</sup>中のNaの比率を75原子%以下とすることが好ましく、Naを使用しないことがより好ましい。

【0021】上記式Iにおいて、 $\text{R}^{\text{III}}$ はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Pb、Cd、B、Al、Ga、InおよびBiの少なくとも1種であり、好ましくはCa、Sr、Ba、PbおよびCdの少なくとも1種であり、より好ましくはSrおよびBaの少なくとも1種である。 $\text{R}^{\text{III}}$ は、キュリー点の上昇等のために必要に応じて添加され、特に、Srはキュリー点上昇効果が大きい。

【0022】上記式Iにおいて、MはNi、Co、Cr、Ti、V、Fe、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Ta、W、Si、Ge、Sn、AsおよびSbの少なくとも1種であり、好ましくはNi、CoおよびCrの少なくとも1種であり、さらに好ましくはCrである。Mは、焼結性の改善や温度特性の改善等のために必要に応じて添加される。具体的には、Crは焼結温度を低くする効果が高い。

【0023】上記式Iにおいて、a、b、cおよびxはモル比率を表わし、

$$0 < a \leq 0.5,$$

$$0 \leq b \leq 0.5,$$

$$a + b < 1,$$

$$0 \leq c \leq 0.5,$$

$$0.5 \leq x \leq 2.0$$

であり、好ましくは

$$0.1 \leq a \leq 0.4,$$

$$0 \leq b \leq 0.4,$$

$$a + b \leq 0.5,$$

$$0 \leq c \leq 0.2,$$

$$0.75 \leq x \leq 1.5$$

である。aが小さすぎるとMR比が小さくなってしまふ、aが大きすぎると比抵抗が急激に高くなってしまふ。bが大きすぎるとMR比が小さくなってしまふ。R<sup>I</sup>に上記したキュリー点を低下させる元素を主として用いる場合には、キュリー点を上昇させて室温で大きなMR比を得るために、bを0.05以上とすることが好ましい。cが大きすぎるとキュリー点が低くなって室温でのMR比が小さくなってしまふ。xが小さすぎるとMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などが析出し、主成分である( $\text{R}^{\text{I}}$ ,  $\text{R}^{\text{II}}$ ,  $\text{R}^{\text{III}}$ ) MnO<sub>3</sub>系化合物の体積分率が低くなり、MR比が小さくなってしまふ。一方、xが大きすぎるとLa<sub>2</sub>

O<sub>3</sub>などが析出し、MR比が小さくなってしまふ。

【0024】本発明は、下記式IIで表わされる組成の磁気抵抗効果組成物を含む。

【0025】

式II  $(R^e_{1-4-x}Na_xR^{I'}_x)_xMn_{1-c}M_cO_3$

【0026】上記式IIにおいて、 $R^e$ 、 $R^{I'}$ およびMならびにcおよびxは、上記式Iと同じである。

【0027】上記式IIにおいて、dおよびeはモル比率を表わし、

$0 < d \leq 0.5$ 、

$0 < e \leq 0.5$

$d + e < 1$ 、

であり、好ましくは

$0.05 \leq d \leq 0.25$ 、

$0.05 \leq e \leq 0.25$

$d + e \leq 0.5$ 、

である。dが小さすぎるとMR比が小さくなってしま

い、dが大きすぎると比抵抗が急激に高くなってしま

う。eが小さすぎるとキュリー点が低くなって室温で大

きなMR比が得られなくなり、eが大きすぎるとMR比

が小さくなってしまふ。なお、式IIの組成では、キュリ

ー点を上昇させるために、 $R^{I'}$ としてSrを用いることが特に好ましい。

【0028】上記式Iおよび式IIでは、Mn+Mに対するOのモル比が3となっているが、例えば2.8~3.2程度の範囲で偏倚していてもよい。

【0029】本発明の磁気抵抗効果組成物は、ペロブスカイト構造の結晶を含むことが好ましい。本明細書においてペロブスカイト構造とは、通常のペロブスカイト構造の他、擬ペロブスカイト構造も包含する。この場合の擬ペロブスカイト構造とは、X線回折チャートにおいてペロブスカイト構造を示す特徴的なピークが分離するものを意味する。図1に、擬ペロブスカイト構造を示すX線回折チャートを例示する。同図に示されるように、X線回折装置の分解能にもよるが、通常、低角度域ではピーク分離が認められ、高角度域ではピークがブロードとなるかピークが分離する傾向を示す。本発明の磁気抵抗効果組成物は、通常、ペロブスカイト構造結晶および/または擬ペロブスカイト構造結晶を含む。

【0030】本発明の磁気抵抗効果組成物は、膜状、バルク状等のいずれの形状でも大きなMR比を示すので、各種用途に応じて適当な形状を選択し、MR素子に適用すればよい。本発明の組成物を用いたMR素子としては、例えば、MRヘッド、MRセンサ、マイクロホン、磁気エンコーダ、リニアスケール等が挙げられ、特に、本発明ではバルク体で大きなMR比が得られるので、温度変化の大きい環境での使用、機械的強度を必要とされる環境での使用に有利である。また、バルク体は製造工程が簡素であり、大型で高価な製造装置も必要ないので、コストの低減がはかれる。

【0031】次に、本発明の磁気抵抗効果組成物の製造方法を説明する。

【0032】バルク状の磁気抵抗効果組成物や、塗布法により膜状の磁気抵抗効果組成物を製造する際には、一般のセラミックス製造プロセスを利用することができる。

【0033】このプロセスでは、磁気抵抗効果組成物の構成成分である金属元素の酸化物や、焼成により酸化物となる化合物、例えば炭酸塩などを出発原料とする。そして、出発原料の粉末を混合して仮焼し、得られた仮焼体を粉碎し、粉碎粉をビヒクル（バインダを溶剤に溶解したもの）と混練してスラリーないしペーストとし、これを所定形状に成形したり塗工したりすればよい。焼成条件は特に限定されないが、通常、1000~1500℃で2~20時間程度焼成すればよい。

【0034】なお、溶液法で製造した板状や針状の粒子からなる原料粉末をビヒクルと混練して塗工すれば、形状の異方性にしたがって粒子が塗膜面内で配向するため、この塗膜を焼成すれば、MR比のより大きな膜状の磁気抵抗効果組成物が得られる。

【0035】このようにして製造した磁気抵抗効果組成物は多結晶体であり、その平均粒径は、通常、0.5~50μm程度であることが好ましい。

【0036】膜状の磁気抵抗効果組成物を製造する方法としては、上記した塗布法の他、気相成膜法を用いることができる。

【0037】気相成膜法としては、例えばイオンビームスパッタ法やレーザーアブレーション法などが好ましい。これらの方法では、上記の方法で得た焼結体をターゲットとして用いる。そして、酸素欠陥等の制御のために、酸素含有雰囲気中で成膜を行なうことが好ましい。具体的な成膜条件は実験的に決定すればよいが、例えば、基板は、(100)MgO、(001)SrTiO<sub>3</sub>、(100)LaAlO<sub>3</sub>など、基板温度は600~750℃程度、スパッタガスはAr+O<sub>2</sub>やXe+O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>Oなど、O<sub>2</sub>分圧は0.1~550mTorr程度とすることが好ましい。なお、成膜後に必要に応じて熱処理を施してもよい。気相成膜法で形成する磁気抵抗効果組成物の厚さは特に限定されず、配向性が良好となる範囲で適宜決定すればよいが、通常、10~10000nm程度、好ましくは100~1000nm程度とする。

【0038】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0039】<実施例1：バルク体>出発原料として $R^e$ 酸化物、 $R^I$ 炭酸塩、 $R^{I'}$ 炭酸塩、酸化マンガン、M酸化物を用い、下記の各表に示す組成の磁気抵抗効果組成物サンプルを以下の手順で作製した。

【0040】まず、出発原料を所定比率となるようにめのうのボットとボールとを用いてエタノール中で混合し

た。得られた混合物を仮プレスした後、1000℃で10時間仮焼し、粗粉碎および微粉碎して乾燥した。乾燥物を金型に充填して、約4 MPaの圧力でプレスし、成形体を得た。この成形体を空気中において約1100℃で2時間焼成し、円柱状の焼結体とした。この焼結体を直方体状(10mm×3.8mm×2mm)に加工し、その上面の4箇所に約0.9mm間隔でAgを300℃で10分間焼き付けて電極とし、測定用サンプルを得た。

【0041】各サンプルの比抵抗を四端子法により測定\*

( $R^E$  La<sub>0.67</sub> R<sup>1</sup> R<sup>11</sup>) MnO<sub>3</sub>

( $R^E$  La<sub>0.67</sub> Na<sub>0.33</sub> R<sup>11</sup>) MnO<sub>3</sub>

(R<sup>1</sup>による比較)

\*し、

式  $MR比 = |100(\rho_1 - \rho_0) / \rho_0| [\%]$   
によりMR比を求めた。上記式において、 $\rho_0$ は磁界を印加しないときの比抵抗であり、 $\rho_1$ は15 kOeの磁界を印加したときの比抵抗である。測定は27℃で行なった。測定に際しては、磁界と電流の方向とを平行にした。結果を各表に示す。

【0042】

【表1】

サンプル No.	組成 (原子比)			MR比 (%)
	$R^E$	$R^1$	$R^{11}$	
101 (比較)	La0.67	-**	Ca0.33	0.7
102 (比較)	La0.67	-**	Sr0.33	5.7
103 (比較)	La0.67	-**	Ba0.33	9.5
104	La0.65	Li0.10	Sr0.25	11.2
105	La0.72	Na0.03*	Sr0.25	10.9
106	La0.85	Na0.10	Sr0.05	11.1
107	La0.65	Na0.10	Sr0.25	12.9
108	La0.45	Na0.30*	Sr0.25	10.6
109	La0.83	K0.10Na0.07	-	16.7
110	La0.83	K0.1T10.07	-	18.0
111	La0.95	K0.05*	-	11.0
112	La0.83	K0.17	-	22.3
113	La0.67	K0.33	-	13.4
114 (比較)	La0.33	K0.67**	-	7.5
115	La0.65	K0.10	Sr0.25	15.0
116	La0.65	Rb0.10	Sr0.25	12.5
117	La0.65	Cs0.10	Sr0.25	11.8
118	La0.83	Ag0.17	-	17.2
119	La0.83	Hg0.17	-	16.8
120	La0.83	Tl0.17	-	15.0

\*\*本発明範囲を外れる値 \*好ましい範囲を外れる値

【0043】

40 【表2】

(R<sup>II</sup> ... R<sup>I</sup> ... R<sup>III</sup>) MnO<sub>3</sub>  
(R<sup>II</sup>による比較)

サンプル No.	組成 (原子比)			MR比 (%)
	R <sup>II</sup>	R <sup>I</sup>	R <sup>III</sup>	
201	La0.78	K0.17	Ba0.05	17.6
202	La0.78	K0.17	Mg0.05	18.5
203	La0.68	K0.17	Ba0.17	15.9
204	La0.50	K0.17	Ba0.33	14.8
205 (比較)	La0.23	K0.17	Ba0.60**	9.0
206	La0.78	K0.17	Sr0.05	19.5
207	La0.78	K0.17	Ca0.05	19.0
208	La0.78	K0.17	Pb0.05	20.4
209	La0.78	K0.17	Cd0.05	18.9
210	La0.78	K0.17	Al0.05	16.2
211	La0.78	K0.17	B 0.05	20.7
212	La0.78	K0.17	Ga0.05	15.5
213	La0.78	K0.17	In0.05	14.7
214	La0.73	K0.17	Bi0.10	20.4

\*\*本発明範囲を外れる値 \*好ましい範囲を外れる値

[0044]

\* \* [表3]

(R<sup>II</sup> ... R<sup>I</sup> ... R<sup>III</sup>) MnO<sub>3</sub>  
(R<sup>II</sup>による比較)

サンプル No.	組成 (原子比)			MR比 (%)
	R <sup>II</sup>	R <sup>I</sup>	R <sup>III</sup>	
301	La0.50Ce0.33	K0.17	-	17.1
302	La0.50Pr0.33	K0.17	-	15.2
303	La0.50Nd0.33	K0.17	-	14.0
304	La0.50Sm0.33	K0.17	-	14.7
305	La0.57Eu0.26	K0.17	-	15.9
306	La0.57Gd0.26	K0.17	-	14.3
307	La0.63Tb0.20	K0.17	-	13.8
308	La0.63Dy0.20	K0.17	-	12.9
309	La0.70Ho0.13	K0.17	-	16.0
310	La0.73Er0.10	K0.17	-	15.2
311	La0.73Tm0.10	K0.17	-	14.4
312	La0.73Yb0.10	K0.17	-	13.1
313	La0.76Lu0.07	K0.17	-	15.3
314	La0.63Y0.20	K0.17	-	13.6

\*\*本発明範囲を外れる値 \*好ましい範囲を外れる値

[0045]

[表4]



( $R^E$  ...  $R^I$  ,  $R^{II}$  )  $Mn_{1-x} M_x O_3$   
(Mによる比較)

サンプル No.	組成 (原子比)				MR比 (%)
	$R^E$	$R^I$	$R^{II}$	M	
401	La0.83	K0.17	-	Ni0.10	19.0
402	La0.83	K0.17	-	Co0.05	18.6
403	La0.83	K0.17	-	Cr0.10	19.3
404	La0.83	K0.17	-	Cr0.25*	15.5
405	La0.83	K0.17	-	Ti0.10	17.1
406	La0.83	K0.17	-	V0.10	17.5
407	La0.83	K0.17	-	Fe0.10	16.2
408	La0.83	K0.17	-	Cu0.10	15.9
409	La0.83	K0.17	-	Zn0.10	17.8
410	La0.83	K0.17	-	Zr0.10	17.4
411	La0.83	K0.17	-	Nb0.10	17.7
412	La0.83	K0.17	-	Mo0.10	17.9
413	La0.83	K0.17	-	Ta0.10	18.2
414	La0.83	K0.17	-	W0.10	18.0
415	La0.83	K0.17	-	Si0.10	15.1
416	La0.83	K0.17	-	Ge0.10	17.6
417	La0.83	K0.17	-	Sn0.10	19.1
418	La0.83	K0.17	-	As0.10	13.7
419	La0.83	K0.17	-	Sb0.10	16.1

\*\*)本発明範囲を外れる値 \*)好ましい範囲を外れる値

【0046】

\* \* [表5]  
( $R^E$  ...  $R^I$  ,  $R^{II}$  )  $x MnO_3$   
(xによる比較)

サンプル No.	組成 (原子比)				MR比 (%)
	$R^E$	$R^I$	$R^{II}$	x	
501 (比較)	La0.83	K0.17	-	0.25**	4.7
502	La0.83	K0.17	-	0.50*	12.0
110	La0.83	K0.17	-	1.00	22.3
504	La0.83	K0.17	-	2.00*	13.1
505 (比較)	La0.83	K0.17	-	3.00**	6.8

\*\*)本発明範囲を外れる値 \*)好ましい範囲を外れる値

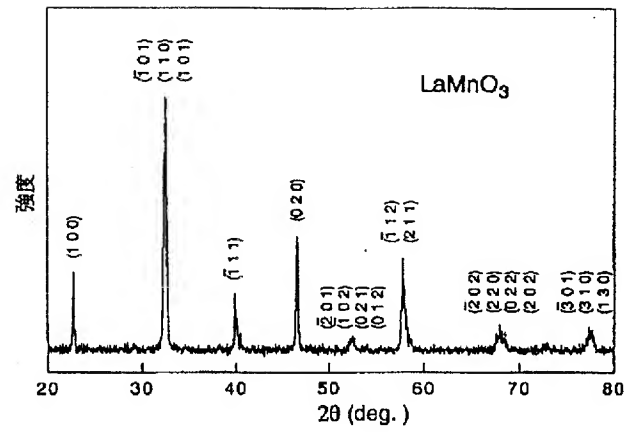
【0047】上記各表から本発明の効果が明らかである。すなわち、表1から、 $R^E$ の一部を所定量の $R^I$ で置換するか、それぞれ所定量の $R^I$ および $R^{II}$ で置換した本発明サンプルは、 $R^E$ の一部をアルカリ土類金属元素で置換した比較サンプルよりもMR比が大きいことがわかる。また、表2から、種々の $R^{II}$ について本発明の効果が認められることがわかる。また、表3から、種々の $R^E$ について本発明の効果が認められることがわかる。また、表4から、種々のMについて本発明の効果が認められることがわかる。また、表5から、xを所定範

囲にすることにより、大きなMR比が得られることがわかる。

【0048】表1のサンプルNo. 112についてX線回折を行なった。結果を図1に示す。また、比較のために、上記製造方法に準じて製造した $LaMnO_3$ についてもX線回折を行なった。結果を図2に示す。図1および図2から、これらの焼結体にはペロブスカイト構造結晶が含まれていることがわかり、また、図1と図2との比較から、本発明のサンプルでは特に低角度域でピークが明瞭に分離していることがわかる。



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 松岡 大  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ  
ーディーケイ株式会社内

(72)発明者 淀川 正忠  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ  
ーディーケイ株式会社内